

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09218506 A**

(43) Date of publication of application: **19 . 08 . 97**

(51) Int. Cl

**G03F 7/00
B41N 1/14
G03F 7/027
G03F 7/30**

(21) Application number: **08027082**

(22) Date of filing: **14 . 02 . 96**

(71) Applicant: **TORAY IND INC**

(72) Inventor: **ISONO MASANAO
TABATA KENICHI
IKEDA NORIMASA**

(54) **PHOTOSENSITIVE PLANOGRAPHIC PRINTING
MASTER PLATE AND PRODUCTION OF
PLANOGRAPHIC PRINTING PLATE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the controllable range of a dampening water for a photosensitive planographic printing master plate having a photosensitive hydrophilic swellable layer on a substrate and to make the dampening water free from isopropanol(IPA) by incorporating an ethylenically unsatd. compd. having basic groups into the hydrophilic swellable layer.

SOLUTION: The hydrophilic swellable layer is

photosensitive and contains an ethylene type unsatd. compd. having basic groups as a photosensitive compd. The ethylenically unsatd. compd. having basic groups consists of photopolymerizable monomers or oligomers having primary to quaternary amino groups, pyridine rings, piperidine rings, quaternary salts, etc. As for the ethylenically unsatd. compd., a vinyl monomer having at least one vinyl groups can be used. For example, dimethylamino methyl (meth)acrylate can be used. The ethylenically unsatd. compd. having basic groups is added to the compsn. for the hydrophilic swellable layer when the layer is formed, so that the ethylenically unsatd. compd. is present in the layer.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-218506

(43)公開日 平成9年(1997)8月19日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/00	5 0 3		G 03 F 7/00	5 0 3
B 41 N 1/14			B 41 N 1/14	
G 03 F 7/027	5 1 1		G 03 F 7/027	5 1 1
		7/30		7/30

審査請求 未請求 請求項の数6 OL (全14頁)

(21)出願番号 特願平8-27082

(22)出願日 平成8年(1996)2月14日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 磯野 正直

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 田畠 慶一

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 池田 慶正

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】感光性平版印刷版原版および平版印刷版の製造方法

(57)【要約】

【課題】インキ反撥性に優れた感光性平版印刷版原版を得る。

【解決手段】本発明は、基板上に感光性の親水性膨潤層をそなえ、該親水性膨潤層が塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物を含有することを特徴とする感光性平版印刷版に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも感光性の親水性膨潤層を備えた感光性平版印刷版原版であって、該親水性膨潤層が塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物を含有することを特徴とする感光性平版印刷版原版。

【請求項2】 該親水性膨潤層が親水性ポリマを主成分とする相および疎水性ポリマを主成分とする相の少なくとも2相から構成された相分離構造を有することを特徴とする請求項1記載の感光性平版印刷版原版。

【請求項3】 該親水性ポリマがカルボン酸塩系共重合体を含有することを特徴とする請求項2記載の感光性平版印刷版原版。

【請求項4】 該疎水性ポリマが共役ジエン系ラテックスから主として構成されることを特徴とする請求項2記載の感光性平版印刷版原版。

【請求項5】 請求項1記載の感光性平版印刷版原版の版表面に活性光線を照射し、画線部に対応した部分の親水性膨潤層内の塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物を光硬化させ、その後、非画線部に対応した部分の親水性膨潤層内の塩基性を有するエチレン性不飽和化合物を除去することを特徴とする平版印刷版の製造方法。

【請求項6】 非画線部に対応した部分の親水性膨潤層内の塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物の除去を、版全面を水洗処理することによって行なうこととする請求項5記載の平版印刷版の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は感光性平版印刷版原版に関するものであり、不感脂化処理を行なうことなく高いインキ反撥性を有し、湿し水として純水を使用できる新規な感光性平版印刷版に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 平版印刷とは、画線部と非画線部とを基本的にはほぼ同一平面に存在させ、画線部をインキ受容性、非画線部をインキ反撥性として、インキの付着性の差異を利用して、画線部のみにインキを着肉させた後、紙等の被印刷体にインキを転写して印刷する方式を意味する。またこのような平版印刷には通常、PS版が用いられる。

【0003】 ここで言うPS版とは、下記のものを意味する。

【0004】 すなわち、米澤輝彦著「PS版概論」

(株)印刷学会出版部(1993) p18~p81に記載されているように、親水化処理されたアルミニウム基板上に親油性の感光性樹脂層を塗布し、フォトリソグラフィの技術により画線部は感光層が残存し、一方非画線部は上記したアルミニウム基板表面が露出し、該表面に湿し水層を形成してインキ反撥し、画像形成する水ありPS版と、湿し水層の代わりにシリコーンゴム層をインキ反撥層として用いる水なしPS版、いわゆる水なし平版であ

る。

【0005】 ここで言う水なし平版とは、非画線部がシリコーンゴム、含フッ素化合物などの通常平版印刷で用いられる油性インキに対してインキ反撥性を有する物質からなり、湿し水を用いずにインキ着肉性の画線部との間で画像形成し、印刷可能な印刷版を意味する。

【0006】 前者の水ありPS版は実用上優れた印刷版で、支持体に通常アルミニウムが用いられ、該アルミニウム表面は保水性を有するとともに印刷中に親油性の感光性樹脂層が該表面から剥離脱落しないよう感光層との接着性に優れている必要があった。そのため、該アルミニウム表面は通常砂目立てされ、さらに必要に応じてこの砂目立てされた表面を陽極酸化するなどの処理が施され、保水性の向上と該感光性樹脂層に対する接着性の補強が計られてきた。また、該感光性樹脂層の保存安定性を得るために該アルミニウム表面はフッ化ジルコニアム、ケイ酸ナトリウムなどの化学処理が一般的に施されている。

【0007】 0007】 このように水ありPS版は製造工程が複雑であり、その簡易化が望まれていたが、該版の優れた印刷特性(耐刷性、画像再現性など)から広く使用されている。

【0008】 上記問題を解決すべく、アルミニウム基板と同等もしくはそれ以上の印刷特性有し、しかも材料コストが安くかつ簡易な製造工程によるアルミニウム基板とは異なる新規な平版材料の提案がある。例えば、特公昭56-2938号公報においては、アルミニウム基板に代えて親水性高分子材料からなるインキ反撥層を塗設した支持体を用い、該支持体上に感光層を形成する方法が提案されている。しかしながら、該方法は、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン、ポリビニルアルコールのアルデヒド縮合物の耐水性層上に親水性層として尿素樹脂が単純塗布されているものであるため、該層はインキ反撥性が不十分であるうえ、感光性樹脂層との密着性にも劣るものであり、耐刷性が不十分なものであった。また、特開昭57-179852号公報においては、支持体上に親水性ラジカル重合化合物を塗設し、活性光線の照射によって該支持体表面を親水化処理し、感光性樹脂層を塗設する方法が提案されている。しかしながら、該方法によつて形成された親水性表面層も剛直でインキ反撥性は不十分であり、耐刷性にも乏しいものであった。

【0009】 またこれらの水ありPS版の現象に際しては、感光層を溶解してアルミニウム基板表面を露出させる方法であるため、感光層成分が現像液中に溶解させることが必須で、該現像液は短期間に大幅に組成変動が起こり疲労してしまうため、大量の現像廃液が発生する。

【0010】 そのため、該現像液は頻繁にメンテナンスし交換する必要があった。また発生した現像廃液の処理には多大な労力と費用が必要であった。

【0011】 また、水ありPS版の簡便な形態として、

紙などの支持体上に、トナーなどの画像受理層を有し P P C を用いて画像形成し、非画像部をエッチ液などで不感脂化処理して該画像受理層をインキ反撥層に変換させて使用する直描型平版印刷原版が広く実用に供されている。具体的には、耐水性支持体上に水溶性バインダポリマ、無機顔料、耐水化剤等からなる画像受理層を設けたものが一般的で、U S P 2 5 3 2 8 6 5 号公報、特公昭 4 0 - 2 3 5 8 1 号公報、特開昭 4 8 - 9 8 0 2 号公報、特開昭 5 7 - 2 0 5 1 9 6 号公報、特開昭 6 0 - 2 3 0 9 号公報、特開昭 5 7 - 1 7 9 1 号公報、特開昭 5 7 - 1 5 9 9 8 号公報、特開昭 5 7 - 9 6 9 0 0 号公報、特開昭 5 7 - 2 0 5 1 9 6 号公報、特開昭 6 3 - 1 6 6 5 9 0 号公報、特開昭 6 3 - 1 6 6 5 9 1 号公報、特開昭 6 3 - 3 1 7 3 8 8 号公報、特開平 1 - 1 1 4 4 8 8 号公報、特開平 4 - 3 6 7 8 6 8 号公報などが挙げられる。これらの直描型平版印刷原版は、インキ反撥層に変換させる画像受理層として、P V A、澱粉、ヒドロキシエチセルロース、カゼイン、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体などのような不感脂化処理する以前から親水性を示す水溶性バインダポリマおよびアクリル系樹脂エマルジョン等の水分散性ポリマ、シリカ、炭酸カルシウム等の無機顔料およびメラミン・ホルムアルデヒド樹脂縮合物の耐水化剤で構成されているものが提案されている。また特開昭 6 3 - 2 5 6 4 9 3 号公報などでは、不感脂化処理により加水分解されて親水性基が発生する疎水性ポリマを主成分として用いる直描型平版印刷原版が提案されている。

【0012】このような直描型平版印刷原版は、いずれも画像受理層をインキ反撥層に変換するために、不感脂化処理が必須であり、該処理なしではインキ反撥性を殆ど示さない性質のものであった。

【0013】すなわち、実用レベルのインキ反撥性を得るためにには、不感脂化処理および、親水性バインダポリマを大量に使用する必要があるが、耐水性に劣る傾向にあり印刷耐久性が低下する。また親水性を高めるとトナーなどの画像との接着性が低下する傾向にあるなどの問題点があった。一方、印刷耐久性を向上するために耐水化剤の添加量を多くしたり疎水性ポリマを添加したりして耐水性を増大させると、親水性が低下し、インキ反撥性が大幅に低下してしまう問題点があった。

【0014】また、ユニオンカーバイド社が開発した親水性/疎水性変換反応を利用した現像、ラッカー盛りおよび不感脂化処理が一切不要な、いわゆる露光のみの一工程版の技術が、特公昭 4 2 - 1 3 1 号公報、特公昭 4 2 - 5 3 6 5 号公報、特公昭 4 2 - 1 4 3 2 8 号公報、特公昭 4 2 - 2 0 1 2 7 号公報、U S P 3 2 3 1 3 7 7 号公報、U S P 3 2 3 1 3 8 1 号公報、U S P 3 2 3 1 3 8 2 号公報などによって開示されている。該版はポリエチレンオキサイドとフェノール樹脂の会合体を感光剤

とともに塗設したものであるが、非画線部が剛直で柔軟性に劣りインキ反撥性が不十分であり、また非画線部と画線部との間でのインキ反撥/インキ着肉差が小さく、実用性に乏しいものであった。

【0015】さらに、水あり P S 版は印刷に際して湿し水の量を常時コントロールする必要があり、適性な湿し水量を制御するには相当の技術や経験が必要とされてきた。また、湿し水に必須成分として添加される I P A (イソプロパノール) が近年、労働衛生環境や廃水処理の立場から使用が厳しく規制される方向にあり、その対策が急務となっている。

【0016】一方、後者の湿し水の代わりにシリコーンゴム層をインキ反撥層とする水なし P S 版の場合、特公昭 5 4 - 2 6 9 2 3 号公報、特公昭 5 7 - 3 0 6 0 号公報、特公昭 5 6 - 1 2 8 6 2 号公報、特公昭 5 6 - 2 3 1 5 0 号公報、特公昭 5 6 - 3 0 8 5 6 号公報、特公昭 6 0 - 6 0 0 5 1 号公報、特公昭 6 1 - 5 4 2 2 0 号公報、特公昭 6 1 - 5 4 2 2 2 号公報、特公昭 6 1 - 5 4 2 2 3 号公報、特公昭 6 1 - 6 1 6 号公報、特公昭 6 3 - 2 3 5 4 4 号公報、特公平 2 - 2 5 4 9 8 号公報、特公平 3 - 5 6 6 2 2 号公報、特公平 4 - 2 8 0 9 8 号公報、特公平 5 - 1 9 3 4 号公報、特開平 2 - 6 3 0 5 0 号公報、特開平 2 - 6 3 0 5 1 号公報などに示されているように湿し水を用いずに印刷できるため、前者の水あり P S 版で必要な湿し水のコントロール作業がいっさい必要なく、印刷作業が極めて簡便となることから、近年急速に普及しつつある実用性の高い版材であるが、インキ反撥性層として力学的強度が弱いシリコーンゴム層を用いるため、耐久性の不足が指摘され、耐久性に優れたインキ反撥性材料の必要性が強く求められている。また現像に際しては該シリコーンゴム層をブラシ擦りによって機械的に剥離除去する必要があるため、剥離除去されたシリコーンゴムかすを含んだ現像廃液が大量に発生する。そのため、ブラシの使用寿命が短く頻繁にブラシを交換する必要がありまた、該シリコーンゴムかすを捕集廃棄するなどのメンテナンス処置が必要であった。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、これら従来の水あり P S 版の平版印刷の湿し水のコントロール幅の拡大ならびに従来不可能とされてきた湿し水からの I P A レス化を可能とし、また直描型平版印刷原版のように P P C 方式で画像形成し不感脂化処理するなどの複雑な製版工程を有することなく、更にシリコーンゴム層をインキ反撥層とする水なし平版の欠点である耐久性の不足を解消できる上、従来の P S 版で必須であった現像メンテナンスを必要とせず、また製造工程が簡便な理想的な平版材料の開発を鋭意検討した結果、親水性膨潤層をインキ反撥層とし、該親水性膨潤層に塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物を感光成分として含ませることによって実現できることを見出した。

【0018】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、以下の構成を有する。

【0019】(1) 基板上に少なくとも感光性の親水性膨潤層を備えた感光性平版印刷版原版であって、該親水性膨潤層が塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物を含有することを特徴とする感光性平版印刷版原版。

【0020】(2) 該親水性膨潤層が親水性ポリマを主成分とする相および疎水性ポリマを主成分とする相の少なくとも2相から構成された相分離構造を有することを特徴とする前記(1)記載の感光性平版印刷版原版。

【0021】(3) 該親水性ポリマがカルボン酸塩系共重合体を含有することを特徴とする前記(2)記載の感光性平版印刷版原版。

【0022】(4) 該疎水性ポリマが共役ジエン系ラテックスから主として構成されることを特徴とする前記(2)記載の感光性平版印刷版原版。

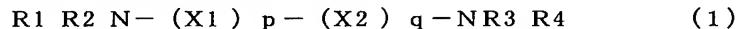
【0023】(5) 前記(1)記載の感光性平版印刷版原版の版表面に活性光線を照射し、画線部に対応した部分の親水性膨潤層内の塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物を光硬化させ、その後、非画線部に対応した部分の親水性膨潤層内の塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物を除去することを特徴とする平版印刷版の製造方法。

【0024】(6) 非画線部に対応した部分の親水性膨潤層内の塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物の除去を、版全面を水洗処理することによって行なうことを特徴とする前記(5)記載の平版印刷版の製造方法。

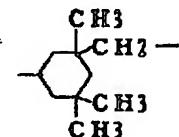
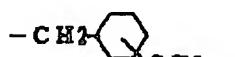
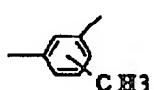
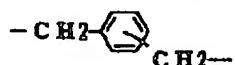
【0025】

【発明の実施の形態】本発明の感光性平版印刷版原版の親水性膨潤層について説明する。

【0026】本発明の親水性膨潤層は感光性であり、感*



[式中、X1は、炭素数1~20の置換または無置換のアルキレンを表す。X2は、-OE1-、-SE2-、-COOE3-で、E1、E2、E3は、炭素数1~2※



のいずれかを表す。

【0034】R1、R2、R3、R4は、水素原子、炭素数1~20の置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のアラルキル基、下式(3)、(4)、(5)から選ばれる官能基

* 光性化合物として塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物を含有することを特徴とする。

【0027】本発明の塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物について説明する。

【0028】本発明の塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物とは第1~4級アミノ基、ピリジン環、ピペリジン環、4級化塩などを有する光重合可能なモノマまたはオリゴマを意味する。

【0029】本発明に好ましく用いられる該エチレン性不飽和化合物としては、少なくとも1つのビニル基を有するビニルモノマが挙げられる。

【0030】具体例としては、ジメチルアミノメチル(メタ)アクリレート、以下の説明で(メタ)□□□とあるのは同様に□□□またはメタ□□□を略したものである。)ジエチルアミノメチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸エチルトリメチルアンモニウム塩、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウム塩、N-アクリロイルピペリジン、ビニルピペリジンなどが挙げられる。

【0031】また、アミノ基含有化合物とエチレン性不飽和化合物との反応生成物など具体的には、公知の活性水素基を有するモノアミンまたはポリアミン化合物とエポキシ基を有するエチレン性不飽和化合物との付加反応生成物などが挙げられる。

【0032】特に下記一般式(1)、(2)で表されるジアミン誘導体が好ましい。

【0033】

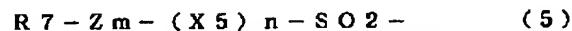
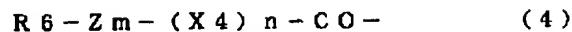
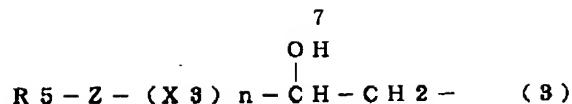
※0の置換または無置換のアルキレンを表す。pは1以上の整数、qは0または1以上の整数を表す。Yは、

【化1】

を表し、同一でも異なってもよい。ただし一般式(1)で表されるジアミン誘導体の1分子中に少なくとも1個以上のエチレン性不飽和基を含む。

【0035】

【化2】



(R5、R6、R7は、水素原子、炭素数1～20の置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のアラルキル基、CH2=CH-基、CH2=CCH3-基を表す。Zは-CO-O-、-CO-NH-、置換または無置換フェニレン基を表す。X3、X4、X5は上記のX1またはX2と同様の基を表す。m、nは0または1を表す。)]

本発明において使用される一般式(1)で表されるジアミン誘導体としては、下記ジアミン化合物に光重合可能な基を有するグリシジル(メタ)アクリレートおよび光重合可能な基をもたないモノグリシジルエーテル化合物を付加反応させたものが好ましく用いられる。

【0036】(1)ジアミン化合物(モノオキシエチレンジアミン、ジオキシエチレンジアミン、トリオキシエチレンジアミン、テトラオキシエチレンジアミン、ペントオキシエチレンジアミン、ヘキサオキシエチレンジアミン、ヘプタオキシエチレンジアミン、オクタオキシエチレンジアミン、ノナオキシエチレンジアミン、デカオキシエチレンジアミン、トリトリアコンタオキシエチレンジアミン、モノオキシプロピレンジアミン、ジオキシプロピレンジアミン、トリオキシプロピレンジアミン、テトラオキシプロピレンジアミン、ペントオキシプロピレンジアミン、ヘキサオキシプロピレンジアミン、ヘプタオキシプロピレンジアミン、オクタオキシプロピレンジアミン、ノナオキシプロピレンジアミン、デカオキシプロピレンジアミン、トリトリアコンタオキシプロピレンジアミン、N-ヒドロキシエチルヘキサプロピレンジアミン、N-ヒドロキシイソプロピルヘキサプロピレンジアミン、N,N'-ジヒドロキシエチルヘキサプロピレンジアミン、N,N'-ジヒドロキシイソプロピルヘキサプロピレンジアミン、トリメチレンビス(4-アミノベンゾエート)、(テトラメチレングリコールビス(4-アミノベンゾエート)、ジブチレングリコールビス(4-アミノベンゾエート)など)1モル

(2)グリシジル(メタ)アクリレート

4-nモル

(3)モノグリシジルエーテル化合物(メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、n-プロピルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、n-ヘキシルグリシジルエーテル、2エチルヘキシルグリシジルエーテル、n-デシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニールグ

8
 リシジルエーテル、グリシドールなど)
 nモル

(nは0≤n≤4の整数)

の付加反応物が有用である。

【0037】好ましくは、nが1～10のオキシプロピレンジアミン1モルとグリシジルメタアクリレート1～4モルとメチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、n-プロピルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテルおよびn-ブチルグリシジルエーテルから選ばれるモノグリシジルエーテル化合物0～3モルの付加応物である。

【0038】具体的には、X1が炭素数1～10の置換または無置換のアルキレン、pが1～10であり、かつX2が-OE1-(E1は炭素数1～20の置換または無置換のアルキレンを表す。)、qが1～10であり、さらに、R1、R2、R3、R4が式(3)で表されるものであり、かつR1、R2、R3、R4のうちの1～4個のR5はCH2=CH-基またはCH2=CCH3-基であり、残余の3～0個のR5は炭素数1～10の置換または無置換のアルキル基であるジアミン誘導体が好ましい。

【0039】なお、X1は、炭素数1～20の置換または無置換のアルキレンを表すが、この置換基としては、炭素数1～10のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アリール基などがあげられる。R1～R4は、水素原子、炭素数1～20の置換または無置換のアルキル基、置換または無置換のフェニル基、置換または無置換のアラルキル基、式(3)、(4)、(5)から選ばれる官能基を表すが、この置換基としては、炭素数1～6のアルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アリール基などがあげられる。

【0040】上記一般式(2)で表されるジアミン誘導体としては、例えばキシリレンジアミンなどのジアミン化合物に、光重合可能な基を有するグリシジル(メタ)アクリレートおよび光重合可能な基をもたないモノグリシジルエーテル化合物を付加反応させることにより得ることができる。

【0041】これらの組成としては特に限定されないが、例えば以下の範囲で選択された付加反応物が有用である。

【0042】(1)ジアミン化合物(o-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、1,2-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、イソホロンジアミン、2,4-トルイレンジアミン、2,6-トルイレンジアミンなど)

1モル

(2)グリシジル(メタ)アクリレート

4-nモル

(3) モノグリシジルエーテル化合物 (メチルグリシジルエーテル、エチルグリシジルエーテル、n-プロピルグリシジルエーテル、イソプロピルグリシジルエーテル、n-ブチルグリシジルエーテル、イソブチルグリシジルエーテル、n-ヘキシルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシルグリシジルエーテル、n-デシルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、フェニールグリシジルエーテル、グリシドールなど)

nモル

(nは1≤n≤3の整数)

の付加反応物が有用である。

【0043】これらの塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物は、単独または2種以上を適宜混合して使用することが可能である。

【0044】これらの本発明に好ましく用いられる塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物は親水性膨潤層を形成する際に該組成物に添加し、該層内に存在させる方法、または親水性膨潤層を形成した後、該化合物を該層上に必要に応じて親水性膨潤層に容易に浸透する適当な溶剤で希釈して塗布し、該層内に含浸させる方法などを用いて添加される。

【0045】本発明の感光性平版印刷版原版に用いられる親水性膨潤層は、親水性ポリマを主成分とする相および/または疎水性ポリマを主成分とする相を有することが好ましい。

【0046】本発明の親水性膨潤層に用いられる親水性ポリマについて説明する。

【0047】本発明の親水性膨潤層には、公知の親水性ポリマが用いられる。ここで言う親水性ポリマとは、水に対して実質的に不溶でかつ水膨潤性を示す、公知の水溶性ポリマ（水に完全溶解するものを意味する）、疑似水溶性ポリマ（両親媒性を意味し、マクロには水に溶解するがミクロには非溶解部分を含むものを意味する）、水膨潤性ポリマ（水に膨潤するが溶解しないものを意味する）を意味する。すなわち、通常の使用条件下で水を吸着または吸収するポリマを意味し、水に溶けるか或いは水に膨潤するポリマを意味する。

【0048】公知の親水性ポリマとしては、以下の例を挙げることができる。

【0049】(A) 天然高分子類

デンプン-アクリロニトリル系グラフト重合体加水分解物、デンプン-アクリル酸系グラフト重合体、デンプン-スチレンスルフォン酸系グラフト重合体、デンプン-ビニルスルフォン酸系グラフト重合体、デンプン-アクリルアミド系グラフト重合体、カルボキシル化メチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、キサンタン酸セルロース、セルロース-アクリロニトリル系グラフト重合体、セルロース-スチレンスルフォン酸系グ

ラフト重合体、カルボキシメチルセルロース系架橋体、ヒアルロン酸、アガロース、コラーゲン、ミルクカゼイン、酸カゼイン、レンネットカゼイン、アンモニアカゼイン、カリ化カゼイン、ホウ砂カゼイン、グルー、ゼラチン、グルテン、大豆蛋白、アルギン酸塩、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸ナトリウムアラビヤガム、トラガカントガム、カラヤガム、グアルガム、ロカストビーンガム、アイリッシュモス、大豆レシチン、ペクチン酸、澱粉、カルボキシル化澱粉、寒天、デキストリン、マンナンなど。

【0050】(B) 合成高分子類

ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリ(エチレンオキサイド-co-プロピレンオキサイド)、水性ウレタン樹脂、水溶性ポリエステル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート系ポリマ、ポリ(ビニルメチルエーテル-co-無水マレイン酸)、無水マレイン酸系共重合体、ビニルピロリドン系共重合体、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート系架橋重合体、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート系架橋重合体など。

【0051】なお、上記の親水性ポリマは発明の効果を損わない範囲で、柔軟性を付与したり、親水性を制御する目的から置換基が異なるモノマーを共重合成分を、1種または2種以上を適宜混合して用いることが可能である。

【0052】次に本発明の親水性膨潤層に用いられる疎水性ポリマについて説明する。

【0053】本発明に用いられる疎水性ポリマとしては水性エマルジョンから主として構成されたものが好ましく用いられる。

【0054】本発明に言う水性エマルジョンとは、微細なポリマ粒子と必要に応じて該粒子を包囲する保護層からなる粒子を水中に分散させた疎水性ポリマ懸濁水溶液を意味する。

【0055】すなわち、基本的に分散質としてのポリマ粒子と必要に応じて形成される保護層からなるエマルジョン粒子と分散媒としての希釈水溶液から構成される自己乳化または強制乳化水溶液を意味する。本発明に用いられる水性エマルジョンの具体例としては、ビニルポリ

40 マ系ラテックス、共役ジエンポリマ系ラテックスおよび水性または水分散ポリウレタン樹脂、シリコーンエマルジョンなどが挙げられる。

【0056】ビニルポリマ系ラテックスとしては、アクリル系、酢酸ビニル系、塩化ビニリデン系などが挙げられる。共役ジエンポリマ系ラテックスとしては、スチレン/ブタジエン系(以下、SB系と略す)、アクリロニトリル/ブタジエン系(以下、NB系と略す)、メタクリル酸メチル/ブタジエン系(以下、MB系と略す)、クロロブレン系などが挙げられる。

【0057】アクリル系ラテックスとしては、アクリル

酸エステルおよびメタクリル酸エステルを必須成分とした共重合体が挙げられる。具体的には、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、ステレンなどの少なくとも1種以上を共重合したものが挙げられる。

【0058】酢酸ビニル系ラテックスとしては、酢酸ビニル単独またはアクリル酸エステル、高級酢酸ビニルエステル、エチレンなどとの共重合体が挙げられる。

【0059】塩化ビニリデン系ラテックスとしては、塩化ビニリデンとアクリル酸メチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリロニトリル、塩化ビニルなどとの共重合体が挙げられる。

【0060】SB系ラテックスとしては、ステレンおよびブタジエンを必須成分として、メタクリル酸メチル、高級アクリル酸エステル、アクリロニトリル、アクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、不飽和カルボン酸（イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸など）との共重合体が挙げられる。

【0061】水性または水分散ポリウレタン樹脂としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリ（エステル/エーテル）ポリオールとポリイソシアネートからなる疎水性のポリウレタン樹脂を界面活性剤を用いて強制的に乳化させた強制乳化型、樹脂自身に親水性基または、親水性セグメントを付与し、自己分散性にして乳化させた自己乳化型が挙げられ、両者において非反応性のものおよびブロック剤でイソシアネート基などの反応基をブロックした反応性のものが挙げられる。

【0062】シリコーンエマルジョンとしては、シリコーンオイルに乳化剤、添加剤、有機溶剤などとともに水と混合し、ホモジナイザ、ホモミキサ、コロイドミル、サンドグラインダなどを用いてせん断力を与え、乳化させたものが挙げられる。具体的には下記（1）～（3）の方法が挙げられる。

【0063】（1）agent-in-water法
乳化剤などを水相に予め溶解し、この水相にシリコーンオイルを添加する方法。

【0064】（2）agent-in-oil法
乳化剤などをシリコーンオイルを主成分とする油相に溶解し、この油相に水相を添加する方法。

【0065】（3）転相法
乳化剤などを油相に溶解し、この油相に少量ずつ水相を添加し、まずW/Oエマルジョンを調整したのち、さらに水相を加えてO/Wエマルジョンに転相させる方法。

【0066】これらのシリコーンエマルジョンの原材料となるシリコーンオイルの中でも、親水性ポリマや他の疎水性ポリマとの間での架橋反応を有効に行う観点から、反応性官能基を有するシリコーンオイルが好ましく用いられる。

【0067】すなわち、メチルハイドロジェンシリコーンオイル、シラノール基含有シリコーンオイル、アルコキシ基含有シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、カルボン酸変性シリコーンオイル、カルビノール変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイルなどが挙げられる。

【0068】またシリコーンオイルの他にも上記した公知のシリコーンゴム、シリコーンレジン、シリコーンパウダーなどもエマルジョンを作成する際に任意に混合することができる。

【0069】これらの水性エマルジョンの中でも本発明に特に好ましく用いられる疎水性ポリマとしてはSB系、NB系、MB系、クロロブレン系などの共役ジエン系化合物を含有するラテックスが挙げられる。

【0070】ここで言う共役ジエン系ゴムとしては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソブレン）、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2-クロル-1, 3-ブタジエン（クロロブレン）

など1, 3-一位に炭素-炭素二重結合を有する非置換または置換1, 3-ブタジエン骨格を有する化合物を意味し、これらを必須成分とする単独またはブロック共重合ゴム（ポリマ）が挙げられる。

【0071】ブロック共重合ゴムとしては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン（イソブレン）などの1, 3-ジエンと、常温でガラス状重合体を与えるステレン、 α -メチルステレン、ビニルトルエンなどのモノビニル置換芳香族化合物とのブロック共重合体が挙げられる。

【0072】このような共重合ゴムとしては、種々の公知のタイプが例示できるが、A-B-Aタイプのブロック共重合ゴム（ここでAはモノビニル置換芳香族化合物からなり、好ましくはガラス転移点が70°C以上で、重合度が10～2500である重合体セグメントを意味し、Bは1, 3-ジエンを意味し、好ましくは数平均分子量が500～25000である非晶性重合体セグメントを意味する）などを好ましく挙げることができる。また該ブロック共重合ゴムの水素添加物も同様である。

【0073】本発明に用いられる単独および共重合ゴムの具体例としては、ポリブタジエン、ポリイソブレン（天然ゴムを含む）、ポリクロロブレン、ステレン-ブタジエン共重合体、カルボキシ変性ステレン-ブタジエン共重合体、アクリル酸エステル-ブタジエン共重合体（例えばブタジエン-2-エチルヘキシルアクリレート共重合体、ブタジエン- n -オクタデシルアクリレート共重合体）、メタクリル酸エステル-ブタジエン共重合体、イソブチレン-イソブレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、カルボキシ変性アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-イソブレン共重合体、ビニルピリジン-ブタジエン共重合

体、ビニルピリジンースチレンーブタジエン共重合体、スチレンークロロブレン共重合体、スチレンーイソブレン共重合体などが挙げられる。

【0074】本発明に好ましく用いられる共役ジエンポリマー系ラテックスは、公知の方法で作製され、例えば必須成分として共役ジエン系化合物を含むビニルモノマ組成物に対して0.1～20重量%の乳化重合分散剤（界面活性剤など）と2～50重量%の水を含む水性媒体中で脱気室素置換し、乳化させ、必要に応じて通常の乳化重合に用いられる添加剤（分子量調整剤、酸化防止剤など）を加えたのち、乳化重合用開始剤（例えば過酸化水素、過硫酸カリウムなど）を添加し、常法に従って乳化重合させることによって得ることができる。

【0075】原料ビニルモノマ組成物中、共役ジエン系化合物以外に用いられるビニルモノマとしては特に限定されないが、主として下記のI群：疎水性モノマ、II群：親水性モノマ、III群：架橋性モノマの3つの群に分類できる。

【0076】I群：疎水性モノマとしては、1つのビニル基を有する疎水性ビニルモノマ（ここで言う疎水性とは20℃において、水に対する溶解度が8重量%以下のものを意味する）で、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、スチレン類、オレフィン類などが挙げられる。

【0077】アクリル酸エステル類の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレートなどが挙げられる。

【0078】メタクリル酸エステル類の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-ブロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、アセトアセトキシエチルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0079】ビニルエステル類の具体例としては、ビニ

ルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニル、クロル安息香酸ビニルなどが挙げられる。

【0080】スチレン類の具体例としては、スチレン、α-メチルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、ブロムスチレンなどが挙げられる。

【0081】オレフィン類の具体例としては、プロピレン、塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどを挙げることができる。

【0082】その他アクリロニトリル、無水マレイン酸なども挙げられる。

【0083】II群：親水性モノマとしては、1つのビニル基を有する親水性ビニルモノマで、（ここで言う親水性とは、水に対する溶解度が大きく単独での水系乳化重合が不可能なモノマを意味する）アミノ基、カルボキシル基、スルファン酸基、アミド基、水酸基などの官能基を有するモノマが挙げられる。

【0084】アミノ基を有するモノマの具体例としては、ジメチルアミノメチルアクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、ジエチルアミノメチルアクリレート、ジエチルアミノメチルメタクリレート、tert-ブチルアミノエチルアクリレート、tert-ブチルアミノエチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0085】カルボキシル基を有するモノマの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、クロトン酸、フマル酸、メチレンマロン酸、イタコン酸モノアルキル（例えばイタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど）、マレイン酸モノアルキル（例えばマレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど）、シトラコン酸、アクリル酸ナトリウム、アクリル酸アンモニウム、メタクリル酸アンモニウムなどが挙げられる。

【0086】スルファン基を有するモノマの具体例としては、スチレンスルファン酸、ビニルベンジルスルファン酸、ビニルスルファン酸、ビニルスルファン酸、アクリロイルオキシアルキルスルファン酸（例えばアクリロイルオキシメチルスルファン酸、アクリロイルオキシプロピルスルファン酸、アクリロイルオキシブチルスルファン酸など）、メタクリロイルオキシアルキルスルファン酸（例えばメタクリロイルオキシメチルスルファン酸、メタクリロイルオキシメチルスルファン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルファン酸、メタクリロイルオキシブチルスルファン酸など）、アクリルアミドアルキルスルファン酸（例えば2-アクリルアミド-2-メ

チルエタンスルфон酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルфон酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルfon酸など)、メタクリルアミドアルキルスルfon酸(例えば2-メタクリルアミド-2-メチルエタンスルfon酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルfon酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルfon酸など)が挙げられる。

【0087】アミド基を有するモノマの具体例としては、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミドなどが挙げられる。

【0088】水酸基を有するモノマの具体例としては、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、多価アルコールのアリールエーテルなどが挙げられる。

【0089】その他にN-アクリロイルピペリジン、ビニルピリジン、ビニルピロピドなども挙げられる。

【0090】III群:架橋性モノマとしては、反応性架橋基(グリシジル基、ヒドロキシメチルアミド基、アルコキシメチルアミド基、アシロキシメチルアミド基、イソシアネート基など)を有するモノマ類および2つ以上のビニル基を有する多官能性モノマが挙げられる。

【0091】グリシジル基を有するモノマの具体例としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、p-ビニル安息香酸グリシジル、グリシジルクロトネート、ジグリシジルイタコネート、ジグリシジルマレート、ジグリシジルメチレンマロネート、グリシジルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル- α -クロロアクリレートなどが挙げられる。

【0092】ヒドロキシメチルアミド基を有するモノマの具体例としては、ヒドロキシメチルアクリルアミド、ヒドロキシメチルメタクリルアミドなどが挙げられる。

【0093】アルコキシメチルアミド基を有するモノマの具体例としては、メトキシメチルアクリルアミド、メトキシメチルメタクリルアミド、エトキシメチルアクリルアミド、エトキシメチルメタクリルアミド、ブトキシメチルアクリルアミド、ブトキシメチルメタクリルアミド、ヘキシルオキシメチルメタクリルアミドなどが挙げられる。

【0094】アシロキシメチルアミド基を有するモノマの具体例としては、アセトキシメチルアクリルアミド、アセトキシメチルメタクリルアミド、プロピオニルオキシメチルアクリルアミドなどが挙げられる。

【0095】イソシアネート基を有するモノマの具体例としては、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネートなどが挙げられる。

【0096】多官能モノマの具体例としては、ジビニルベンゼン、ポリエチレングリコールジアクリレート(エ

チレン数n=1~23)、ポリエチレングリコールジメタクリレート(エチレン数n=1~23)、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリートリトリアクリレートなどが挙げられる。

【0097】本発明に好ましく用いられるラテックスを作製する際の適当なモノマの組合せとしては、必須成分である共役ジエン系化合物に加えて

- 10 (1)少なくとも1種以上のI群モノマの共重合体
- (2)少なくとも1種以上のI群モノマおよび少なくとも1種以上のII群モノマとの共重合体
- (3)少なくとも1種以上のI群モノマおよび少なくとも1種以上のII群モノマおよび少なくとも1種以上のII群モノマとの共重合体
- (4)少なくとも1種以上のI群モノマおよびIII群モノマの共重合体

などの組合せが挙げられるが、本発明はこれらの組合せに限定されない。

【0098】本発明に好ましく用いられる共役ジエンポリマ系ラテックスの具体例としては、JSR0561(SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0589(SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0602(SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0700(ブタジエン重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR2108(SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0650(ビニルピリジン-SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0652(ビニルピリジン-SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0545(カルボキシ変性SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0548(カルボキシ変性SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0596(カルボキシ変性SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0597(カルボキシ変性SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0598(カルボキシ変性SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0619(カルボキシ変性SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0624(カルボキシ変性SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0640(カルボキシ変性SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0693(カルボキシ変性SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0696(カルボキシ変性SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0854(カルボキシ変性SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0863(カルボキシ変性SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、JSR0898(カルボキシ変性SB共重合ラテックス:日本合成ゴム(株)製)、ラックスター4940B(カルボキシ変性NB共

- 30
- 40
- 50

重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスター68-073S（カルボキシ変性NB共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスターDN-704（カルボキシ変性NB共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスターDN-702（カルボキシ変性NB共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスター68-074（カルボキシ変性NB共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスターDN-703（カルボキシ変性NB共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスターDM-801（カルボキシ変性MB共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスターDM-401（カルボキシ変性MB共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスター4950C（カルボキシ変性MB共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）、ラックスターDM-806（カルボキシ変性MB共重合ラテックス：大日本インキ化学工業（株）製）などが挙げられる。

【0099】これらの共役ジエンポリマ系ラテックスは単独または2種以上を適宜混合して使用することが可能である。

【0100】本発明の親水性膨潤層は、必要に応じて架橋または疑似架橋し、水に不溶化せしめることによって基板上に積層形成される。

【0101】架橋には上記に説明した親水性ポリマおよび/または疎水性ポリマが有する反応性官能基を用いて架橋反応することが好ましい。

【0102】架橋反応は、共有結合性の架橋であっても、イオン結合性の架橋であってもよい。

【0103】架橋反応に用いられる化合物としては、架橋性を有する公知の多官能性化合物が挙げられ、ポリエポキシ化合物、ポリイソシアネート化合物、ポリ（メタ）アクリル化合物、ポリメルカブト化合物、ポリアルコキシシリル化合物、多価金属塩化合物、ポリアミン化合物、アルデヒド化合物、ポリビニル化合物、ヒドラジンなどが挙げられ、該架橋反応は公知の触媒を添加し、反応を促進することが行なわれる。

【0104】また本発明の疎水性ポリマとして好ましく用いられる水性エマルジョンを作製する際に、共重合成分として、カルボキシル基、水酸基、メチロールアミド基、エポキシ基、アルボニル基、アミノ基などの反応性官能基を存在させて自己架橋させる方法および、架橋剤として上記の多官能性化合物を用いて架橋構造を形成させる方法が挙げられる。

【0105】架橋性を有する公知の多官能性化合物の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

【0106】（1）昇華硫黄、硫化水素を酸化して生成させる副生硫黄、硫化水素を湿式で酸化して生成するコロイド硫黄など。また、加熱すると分解して硫黄を発生

するジチオモルフォリン、チオラストテトラメチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジペンタメチレンチウラムテトラスルフィドなどのチウラム系化合物、ピペリジンペンタメチレンチオカルバメート、ピペコリンピペコリジチオカルバメート、ジメチルジチオカルバミン酸ナトリウムなどのジチオカルバメート系化合物、イソプロピルキサントゲン酸ナトリウム、ブチルキサントゲン酸亜鉛などのキサンテート化合物、チオウレア、チオカルバニリドなどのチオウレア化合物、ジフェニルグアニジンなどのチアゾールの亜鉛塩、マルカブトベンゾチアゾールのナトリウム塩、ジベンゾチアジルジスルフィド、マルカブトベンゾチアゾールのシクロヘキシルアミン塩などのチアゾール系化合物など。

【0107】（2）ブチルアルデヒドモノブチルアミン縮合物、ブチルアルデヒドアニリン縮合物、ヘプタアルデヒドアニリン反応物、塩エチルーホルムアルデヒドアンモニア反応物などのアルデヒドアミン系化合物、酸化亜鉛、テルリウム、セレニウム、炭酸ジルコニウムアンモニアや、ベンゾイルパーオキシド、ジクミルパーオキシドなどの有機過酸化物など。

【0108】さらに架橋促進剤としては、炭酸亜鉛、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、ステアリン酸亜鉛、ジブチルアンモニウムオレエート、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレングリコールなどが挙げられる。

【0109】（3）ポリエポキシ化合物、尿素樹脂、ポリアミン、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、酸無水物など。

【0110】ポリエポキシ化合物の具体例としては、グリセリンジポリリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテルなどが挙げられる。

【0111】ポリアミンの具体例としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドアミンなどが挙げられる。

【0112】（4）ポリイソシアネート化合物など。

【0113】ポリイソシアネート化合物の例としては、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンイソシアネート、液状ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート、シクロヘキサンフェニレンジイソシアネート、ナフタリン-1, 5-ジイソシアネート、イソプロピルベンゼン-2, 4-ジイソシアネート、ポリプロピレングリコール/トリレンジイソシア

ネット付加反応物が挙げられる。

【0114】これらの架橋剤は単独または2種以上を混合して使用することが可能である。分散媒としては主として水が用いられるが、必要に応じて公知の有機溶剤を添加することが可能である。有機溶剤の添加方法としては重合溶媒として添加する方法、および乳化重合後エマルジョン溶液に混合溶媒として添加する方法が可能である。

【0115】本発明に用いられる親水性膨潤層厚さは、0.1～100g/m²で用いることが可能であるが、インキ反撥性および形態保持性の観点から、好ましくは0.3～10g/m²である。該厚みが0.3g/m²未満になると、インキ反撥性が極端に低下する傾向にあり、また塗工時にピンホールなどの欠陥が生じ易くなる。また10g/m²以上は水膨潤時の形態保持性が劣化する傾向にあり経済的にも不利である。

【0116】次に本発明の保護層について説明する。

【0117】本発明の感光性平版印刷版原版の親水性膨潤層の表面には、該親水性膨潤層を保護する目的で適当な保護層をコーティングにより該親水性膨潤層上に形成したり、保護フィルムをラミネートすることが行なわれる。また、該保護層中には感光層を曝露（露光光源以外の光で、本来非照射部分に光が照射されることを意味する）から保護する目的で、光退色性物質を含有せしめることもできる。本発明においては、親水性膨潤層が水洗などによって抽出除去が可能な親油性のエチレン性不飽和化合物を含有するので、他物質との接触による該原版表面からの転移を防ぎ、また露光による該化合物の光硬化を促進する上から保護層を形成することが好ましい。

【0118】保護フィルムの具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリエチレンテレフタレート、セロファンなどが挙げられる。また、これらの保護フィルムは画像露光時の焼枠における真空密着性を改良するために、凹凸加工を施したり、表面をマット処理したり、シリカ粒子などを含むプラスチック層を上記保護フィルムの表面に塗布積層することも好ましく行なわれる。

【0119】次に本発明の感光性平版印刷版原版を用いた平版印刷版の製造方法について説明する。

【0120】本発明の感光性平版印刷版原版は、ネガティブワーキング用の製版工程を経て刷版となる。すなわち、基板上に形成された親水性膨潤層内に存在する塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物は、ネガ原画フィルムおよび親水性膨潤層の上層に位置する保護フィルムを通して露光される。

【0121】本発明の感光性平版印刷版原版は露光後、該保護フィルムを剥離し、版表面を水洗するのみで基本的に製版が終了する。水洗工程に用いる水には特殊な添加物が基本的に不要で、水道水など用いて版表面を水

洗するのみでよい。

【0122】また、水洗の効率を高める上から、スプレー、シャワー、浸漬、ブラッシング、ラビングなど公知の自動現像機で用いられるリンス液供給および現像促進手段を用いることは自由である。また、供給する水温は制限されない。

【0123】また水洗処理したのち、抽出除去された塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物の残留物を版面から完全に除去する目的から油性溶剤などで洗浄することが好ましい。

【0124】油性溶剤の具体例としては、パラフィン系炭化水素、イソパラフィン系炭化水素、シクロパラフィン系炭化水素および芳香族炭化水素が単一または混合された形で用いられる。これらの炭化水素系溶媒の代表的なものとしては、石油の分留品およびその改質品などが挙げられる。

【0125】露光部においては該エチレン性不飽和化合物が光架橋し、親水性膨潤層内に固定される。露光部分は、該親水性膨潤層が水と接触した際、光架橋された塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物が親水性膨潤層の水膨潤性を阻害し加し、水膨張によるゴム弾性を低減させるため、インキ着肉性の画線部となる。一方、未露光部の親水性膨潤層内に存在する塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物は、該親水性膨潤層が水と接触した際、親水性膨潤層が水膨潤する際に該層から容易に抽出除去され、インキ反撥するに適した非画線部となる。

【0126】上記のように本発明の感光性平版印刷版原版は、感光性化合物の塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物の光反応によって、親水性膨潤層に親水性相および疎水性相からなる相分離構造のゴム弾性や、水膨潤性を変化させることによってインキ着肉性の画線部を形成することによって画像形成するものである。

【0127】本発明の製版露光工程で用いられる光源としては、例えば高圧水銀灯、カーボンアーク灯、キセノン灯、メタルハライド灯、蛍光灯などが挙げられる。

【0128】本発明に用いられる感光性平版印刷版原版の基板としては、通常の平版印刷機に取り付けられるたわみ性と印刷時に加わる荷重に耐えうるものである必要がある以外には一切制限を受けない。

【0129】代表的なものとしては、アルミ、銅、鉄、などの金属板、ポリエスチルフィルムやポリプロピレンフィルムなどのプラスチックフィルムあるいはコート紙、ゴムシートなどが挙げられる。また、該基板は上記の素材が複合されたものであってもよい。

【0130】また、該基板表面は検版性向上や接着性向上の目的から、電気化学的処理や酸塩基処理、コロナ放電処理など各種に表面処理を施すことも可能である。

【0131】またこれらの基板上には接着性向上やハレーション防止の目的からコーティングなどを施してプライマー層を形成し、基板とすることも可能である。

【0132】次に本発明の感光性平版印刷版原版から作製された刷版を用いた印刷方法について説明する。

【0133】本発明の平版印刷には公知の平版印刷機が用いられる。すなわち、オフセットおよび直刷り方式の枚葉および輪転印刷機などが用いられる。

【0134】本発明の感光性平版印刷版原版を画像形成したのち、これらの平版印刷機の版胴に装着し、該版面には接触するインキ着けローラーからインキが供給される。該版面上の親水性膨潤層を有する非画線部分は湿し水供給装置から供給される湿し水によって膨潤し、インキを反撥する。一方、画線部分はインキを受容し、オフセットプランケット胴表面または被印刷体表面にインキを供給して印刷画像を形成する。

【0135】本発明の感光性平版印刷版原版から得られ*

<親水性膨潤層組成(重量部)>

(1) テトラエチレングリコールジグリシジルエーテル	3 重量部
(2) 水性ラテックス「DS 203」	95 重量部
[カルボキシ変性スチレン-ブタジエン共重合ラテックス:大日本インキ	

化学工業(株)製]

(3) 2-アミノプロピルトリメトキシシラン	2 重量部
(4) 精製水	900 重量部

上記の様にして塗設した親水性膨潤層上に、下記に示した組成の感光性組成物を塗布し、100°C×3分間熱処理して感光性組成物0.5 g/m²を親水性膨潤層中に含浸させた。

【0139】その後厚さ12ミクロンの片面マット化二軸延伸ポリプロピレンフィルムをマット化されていない面が該親水性膨潤層と接するようにしてカレンダーローラーを用いてラミネートし、ネガ型の平版印刷用原版を※

(1) キシリレンジアミン/グリシジルメタクリレート=1/4モル比付加反応 生成物	20 重量部
(2) ミヒラー氏ケトン	2 重量部
(3) 2, 4-ジエチルチオキサントン	2 重量部
(4) エチルセロソルブ	76 重量部

得られた刷版は、枚葉オフセット印刷機「スプリント25:小森コーポレーション(株)製」に装着したのち、湿し水として市販の精製水を供給しながら上質紙(62.5 kg/菊)を用いて印刷した。インキ反撥性およびインキ着肉性は印刷物を目視観察することにより評価した。

【0142】その結果、非画線部に対応した部分の親水性膨潤層は高いインキ反撥性を示し、画線部は十分にインキ着肉した。

【0143】また約5000枚の印刷を行なった時点☆

* た刷版で印刷する際に使用される湿し水は、水ありPS版で使用されるエッチ液を用いることはもちろん可能であるが、添加物を含有しない飲料用水道水などを使用することも可能である。

【0136】以下に、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

【0137】

【実施例】

実施例 1

10 厚さ0.2 mmのアルミ板(住友軽金属(株)製)に、下記組成物を塗布したのち、150°C×60分間熱処理して2 g/m²の厚みを有する親水性膨潤層を塗設した。

【0138】

※得た。

【0140】得られた平版印刷版は、高圧水銀灯「ジェットライト3303kW:オーク製作所(株)製」を用い、PCW(PLATE CONTROL WEDGE:KALLE社製)を貼込んだポジフィルムを通して90秒間密着露光(3.6mW/cm²)した。次いで版全面を水道水でリンスし、未露光部の感光性組成物を洗浄して刷版とした。

【0141】

★で、刷版にインキ汚れは発生せず、十分にコントラストを有する明瞭な印刷物が得られた。

【0144】実施例 2~5

実施例1の感光性組成物を下記の表1に変更した以外は同様にして、平版印刷版原版を作製し、同様に製版工程を経て刷版とした。

【0145】評価結果を表2に示す。

【0146】

【表1】

表 1

実験番号	感光性組成物組成中のエチレン性不飽和化合物
実施例 1	キシリレンシ ^ア ミン/ク ^リ シシ ^ル メタクリレート=1/4モル比付加反応生成物
実施例 2	シ ^エ チルアミノメチルメタクリレート
実施例 3	シ ^メ チルアミノフ ^ロ ヒ ^ル メタクリレート
実施例 4	メタクリル酸エチルトリメチルアンモニウム塩
実施例 5	メタクリル酸-2-ヒトロキシフ ^ロ ヒ ^ル トリメチルアンモニウム塩

【表 2】

表 2

実験番号	インキ反撥性	インキ着肉性	耐刷性(万枚)
実施例 1	○	○	5
実施例 2	○	○	5
実施例 3	○	○	4
実施例 4	○	○	4
実施例 5	○	○	4

実施例 6

実施例 1 に用いた平版印刷版と通常の PS 版 (F P Q ; 富士写真フィルム (株) 製) を露光、現像処理して刷版としたものを、同じ版洞に装着し、湿し水として市販の精製水を供給しながら実施例 1 と同様にして印刷を行った。

【0147】湿し水の供給量を標準条件から增量した場合、PS 版を用いた部分では、画線部のインキ濃度が極端に低下し、いわゆる「水負け」によるインキの着肉不良が発生した。一方、実施例 1 に用いた平版印刷版を用*

* いた部分では、着肉不良の程度が軽微であった。

【0148】また、湿し水の供給量を標準条件から減量した場合、PS 版を用いた部分では、全面にインキ汚れが発生した。一方、実施例 1 に用いた平版印刷版を用いた部分では、良好な印刷物が得られた。なお、湿し水の供給量は印刷機のダイヤル目盛り値にて相対的に比較した。結果を表 3 に示す。

【0149】

【表 3】

表 9

湿し水量(ダイヤル目盛り)	印刷物の状態	
	実施例1の印刷版	P S 版
標準条件 (4~6)	◎	◎
増量 (7, 5)	○	×(水負け)
減量 (3)	◎	×(全面汚れ)

【0150】

【発明の効果】本発明の感光性平版印刷版原版は、感光成分として塩基性基を有するエチレン性不飽和化合物を用いるため、非画線部のインキ反撥性に優れ、版表面を水洗するのみで基本的に製版できる。

【0151】該原版から得られた平版印刷版は、従来の P S 版でインキ反撥性を発現するために必要な基板への*

* 特殊な表面処理を行なうことなく、高いインキ反撥性を発現する。また、わずかな湿し水の給水量で効率良くインキを反撥することができ、湿し水のコントロール幅が拡大される。さらに、湿し水に通常添加されるイソプロパノールなどの溶剤を用いることなく、印刷が可能となる。